

ЛЕКЦИЯ 5. Инфракрасная спектроскопия

1. Основные положения метода ИК-спектроскопии
2. Применение ИК-спектроскопии
3. Инфракрасные спектрометры и анализаторы
4. Количественный анализ
5. Рамановская спектроскопия

1. Основные положения метода ИК-спектроскопии. *Инфракрасное излучение* – часть электромагнитного излучения, занимающего спектральную область между красным концом видимого цвета ($\lambda=0,74\text{мкм}$) и микроволновым излучением ($\lambda=1\text{-}2\text{мм}$) Для структурного анализа органических веществ *инфракрасные спектры обычно регистрируются в интервале частот $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$* (длины волн от 2.5 до 20 мкм). При записи спектра на оси абсцисс откладывается в линейной шкале значение волновых чисел в см^{-1} или мкм, на оси ординат – величина пропускания T (в %).

Поглощением в инфракрасной области обладают молекулы, дипольные моменты которых изменяются при возбуждении колебательных движений ядер.

Колебательные движения ядер, приводящие к изменению длины связи, называются **валентными** колебаниями (обозначаются ν).

Колебательные движения ядер, приводящие к изменению углов между связями, называются **деформационными** колебаниями (обозначаются δ) (рисунок 1).

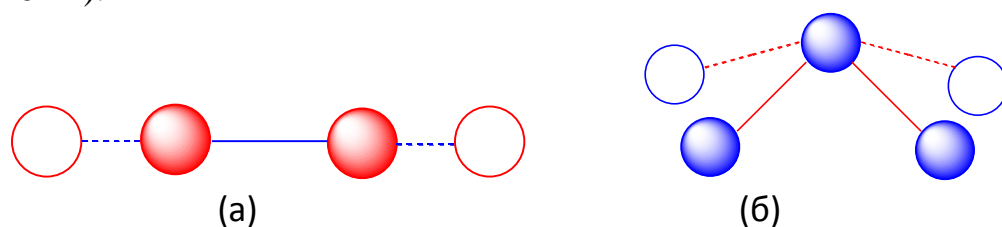


Рисунок 1 – Валентные ν (а) и деформационные δ (б) колебание атомов

Энергия деформационных колебаний значительно меньше энергии валентных колебаний, и деформационные колебания наблюдаются при больших длинах волн (низких волновых числах). Частота валентных колебаний связана с прочностью соответствующих связей. Тройные связи (поглощение при $2300 - 2000 \text{ см}^{-1}$) прочнее двойных (поглощение при $1900 - 1500 \text{ см}^{-1}$), которые, в свою очередь, прочнее одинарных (связи С-С, С-N, С-О поглощают при $1300 - 800 \text{ см}^{-1}$) (рисунок 2).

Коэффициент мольной экстинкции (интенсивность поглощения) в ИК-спектроскопии принимает значение от 0 до 200. Его величина пропорциональна квадрату изменения дипольного момента молекулы, вызываемого данным колебанием. Наиболее интенсивными в ИК-спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям. Интенсивности полос

спектров ИК по степени пропускания разделяют на сильные, средние, слабые и обозначают, как:

- с. – сильная
- ср. – средняя
- сл. – слабая

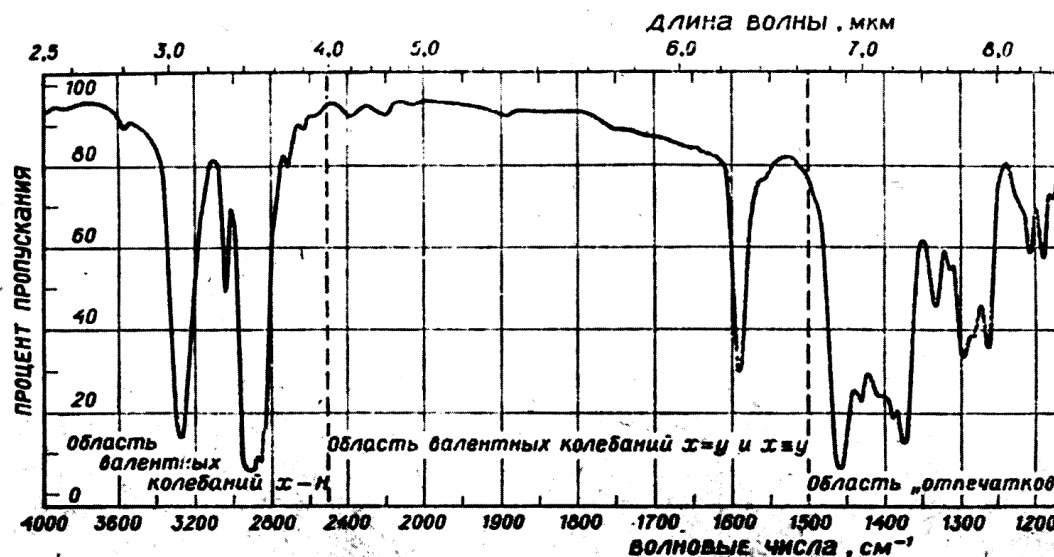


Рисунок 2 – ИК-спектр органического вещества с указанием области валентных колебаний и области «отпечатков пальцев»

Применение инфракрасных спектров для исследования строения основано, главным образом, на использовании **характеристических полос поглощения** (полосы, связанные с ν или δ колебаниями связей типичных функциональных групп в молекулах). Такими характеристическими полосами поглощения обладают группы OH , NH_2 , NO_2 , C=O , C=N - и др.

Идентификация исследуемого вещества может быть проведена путем сопоставления ИК-спектра исследуемого вещества с аналогичным спектром его стандартного образца или с его стандартным спектром. Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от 4000 до 1500 см^{-1} (от 2.5 до 7 мкм). Эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа.

Для низкочастотного интервала $1350 - 400 \text{ см}^{-1}$ характерен специфический набор полос, который называют областью "отпечатков пальцев" (рисунок 2).

Полное совпадение полос поглощения в ИК-спектрах двух веществ свидетельствует об их идентичности.

Подготовка образцов для снятия ИК-спектров. Инфракрасные спектры можно измерить для газообразных, жидких и твердых веществ. Для измерения спектров газообразных веществ используют специальные газовые

кюветы. Подготовку образцов к снятию инфракрасных спектров проводят по следующим методикам.

1. Для твердых веществ

а) Пасты: тщательно смешивают 10-20 мг твердого вещества с 1 – 2 каплями иммерсионной жидкости (вазелиновое масло, полифторуглерод, гексахлорбутadiен и др.), приготовленную пасту сдавливают между двумя пластинками из веществ, не поглощающих ИК излучение (NaCl или KBr) и помещают в спектрофотометр для измерения.

б) Таблетки в KBr: навеску твердого вещества (1 – 3 мг) тщательно смешивают со спектрально чистым бромидом (150 – 200 мг) и смесь прессуют.

2. Для жидких веществ

Тонкую пленку жидкости зажимают между пластинками из NaCl или KBr.

3. Растворы

Раствор исследуемого образца в органическом растворителе, слабо поглощающем в ИК области, например CCl_4 , $CHCl_3$.

Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний связей органических молекул. Несмотря на то, что ИК-спектроскопия достаточно часто используется для количественного определения органического вещества (например, при проведении кинетических исследований), основное приложение этого метода – *структурный анализ*. При этом ИК-спектроскопия бывает незаменима для определения функциональных групп молекулы.

Часто сложно представить многие характеристические колебания сложных функциональных групп в виде совокупности простых валентных и деформационных колебаний. Однако химик-практик должен быть знаком с частотами типичных функциональных групп и пользоваться ими при анализе строения молекулы. При этом необходимо иметь в виду, что положение полосы поглощения конкретной функциональной группы может измениться под влиянием других структурных фрагментов молекул. Более детальная информация по интерпретации ИК-спектров отдельных классов органических веществ хорошо изложена в литературных источниках [2, 3, 6, 7]. Ниже представлена таблица 1, где в удобном для запоминания виде изложена информация о наиболее важных колебаниях.

Таблица 1 – Инфракрасные колебания аналитического значения

Группа	Частота, cm^{-1}
O-H	3650 – 3200 (п.)
N-H	3500 – 2900 (ср.)
C-H	3500 – 2700 (с. – ср.)
S-H	~2550 (ср. – сл.)

$C\equiv C$	~2200 (сл.)
$N\equiv C$	2200 (ср. – сл.)
$C=O$	1850 – 1650 (с.)
$C=C$	~1650 (ср. – сл.)
$C-NO_2$	~1550(с.) и ~1350 (с.); ~900 – 850 (ср.)
$C-O-$	1300 – 1000 (с. – ср.)
$C-F$	1400 – 1000 (с.)
$C-Cl$	800 – 600 (с.)
$C-Br$	650 – 500 (с.)
$C-I$	600 – 500 (с.)
$S=O$ (IV)	1070 – 1030 (с.)
SO_2 (VI)	~1150 (с.) и ~1330 (с.)

2. Применение ИК-спектроскопии. Изучение характера поглощения и отражения инфракрасного света в диапазоне длин волн 1 - 1000 мкм открыло новую эру в качественном и количественном анализе. Они предоставляют ценную информацию об основных характеристиках молекулы, природе атомов, пространственном расположении и т.д. И теперь это один из наиболее распространенных спектрофотометрических методов, используемых для идентификации соединений и измерения концентраций в различных образцах.

Инфракрасная спектроскопия широко используется как в исследовательских лабораториях, так и в лабораториях обычного контроля для контроля кормов и производства пищевых продуктов в качестве простого и надежного метода измерения, контроля качества и динамического измерения.

Некоторые приборы позволяют автоматически определять вещество, пользуясь базой эталонных спектров, хранящихся в хранилище. Проводя измерения с определенной частотой во времени, можно измерить изменения в характере или количестве конкретной связи. Современный исследовательский аппарат может проводить инфракрасные измерения по всему диапазону со скоростью 32 раза в секунду. Это делает наблюдения за химическими реакциями и процессами более быстрыми и точными.

В настоящее время ИК методика используется для оценки качества чайных листьев и фруктовых соков. Инфракрасная спектроскопия оказалась весьма успешной для применения как в органической, так и в неорганической химии.

Существенная разница в отклике на различную электромагнитную энергию, приложенную к веществу, позволила разделить инфракрасные спектры на три области: ближнюю инфракрасную (ближний ИК, 1–2,5 мкм), среднюю инфракрасную (средний ИК, 2,5–50 мкм) и дальнюю инфракрасную

(более 25 мкм). Несмотря на то, что ближний ИК-спектр плох по удельному поглощению, он считается важным методом, который следует использовать в лабораториях контроля качества и количественных применений. Напротив, область средних инфракрасных спектров дает больше информации о структурах соединений и, следовательно, целесообразно использовать ее для идентификации органических соединений.

Использование дальних ИК-спектров требует использования специализированных оптических приборов и источников энергии. Для проведения этих анализов существует широкий спектр инструментов от спектрометров с Фурье-преобразованием до множества различных анализаторов дисперсионного или недисперсионного типа, специализирующихся на измерении предварительно определенных соединений (например, анализ газов и паров). Некоторые из них могут быть использованы при непрерывном анализе на производственных линиях.

4. Количественный анализ. Инфракрасное поглощение варьируется в зависимости от выбранных длин волн излучения и, как правило, представлено в форме спектра, который является основным документом, полученным из спектрометра. Ордината такого графика записывает отношение интенсивностей прошедшего света, которое с образцом и без него, рассчитывается для каждой длины волны, отмеченной на абсциссе. Это соотношение называется коэффициентом пропускания (T).

На графике его часто заменяют на коэффициент пропускания в процентах (% от T) или на коэффициент поглощения (A), логарифм по основанию 10, обратный коэффициенту пропускания:

$$A = \lg(1/T) = \lg(J_0/J_t).$$

Если исследование проводилось с использованием отраженного или рассеянного света, то будут использоваться единицы псевдопоглощения.

На практике образцы обычно анализируют в конденсированной (жидкой) или твердой форме, в чистом виде, а не в форме изолированных частиц, между присутствующими видами возникают многочисленные диполь-дипольные взаимодействия. Это вызывает изменения как уровней энергии, так и длин волн поглощения. Таким образом, спектр всегда имеет форму расширенных сигналов, называемых полосами, которые простираются на десятки см⁻¹. Эти полосы не разделяются общим аппаратом на отдельные переходы (рисунок 3).

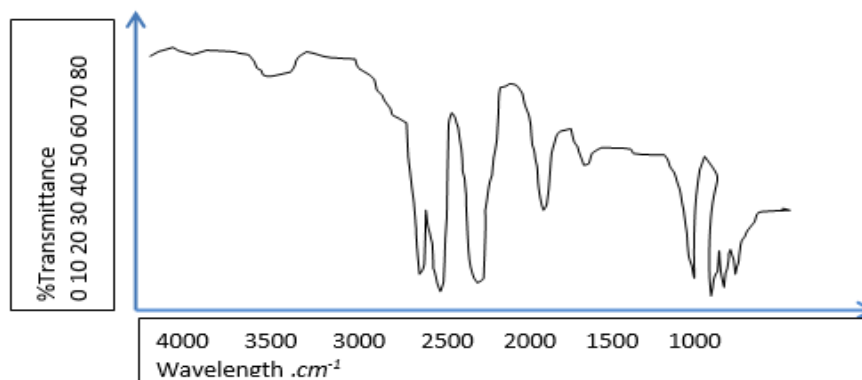


Рисунок 3 – Средний ИК-спектр полистирольной пленки

С целью использования инфракрасной спектроскопии в качестве метода структурного анализа и количественного анализа были сформулированы некоторые правила поглощения ИК-излучения всеми видами соединений.

1. Существует корреляция между положениями определенных максимумов полос и наличием в молекуле органических функциональных групп или определенных структурных особенностей в скелете молекул.

2. Это свойство обусловлено тем, что каждой органической функциональной группе соответствуют ассоциации нескольких атомов. Для данной связи константа силы k существенно не изменяется от одной молекулы к другой.

3. Вращательно-вибрационная полоса соответствует всем разрешенным колебательным переходам.

4. Колебания симметричны и зависят от интенсивности ИК-излучения.

5. Разница (волновые числа) между последовательными пиками вращения не является постоянной из-за дисбаланса факторов, влияющих на поглощение энергии.

Количественный анализ в средней инфракрасной области. Твердые образцы анализируют в форме смесей с KBr или другими солями $Ca(CO_3)_2$, $NaNO_3$ или нафталин), спрессованными для образования таблетки. Соединение вводится в виде внутреннего стандарта в количестве, равном как всем стандартам, так и образцу.

Поглощение жидких аналитических образцов измеряют в ячейках (кюветах) короткого оптического пути, чтобы минимизировать поглощение растворителем, поскольку ни один из растворителей не является действительно прозрачным в средней инфракрасной области спектра. По этой причине требуется периодическая калибровка их оптического пути.

Точное измерение оптического пути в ячейках малой толщины производится методом интерференционной картины. Коэффициент

пропускания пустой ячейки измеряется для интервала между двумя волновыми числами ν_1 и ν_2 (соответственно 1200 и 900 см^{-1}).

Предположим, что луч S_2 подвергся двойному отражению от внутренних стенок ячейки, таким образом, для нормального падения было бы, если $2l = k\lambda l$, сложение обеих интенсивностей света (два луча S_1 и S_2 находятся в фазе). В зависимости от длины волны наблюдается модуляция основного луча S_1 в несколько процентов. После расчета, если N представляет количество интерференционных полос между ν_1 и ν_2 (в см^{-1}), то: $l_{\text{см}} = N/2(\nu_1 - \nu_2)$ (рисунок 4).

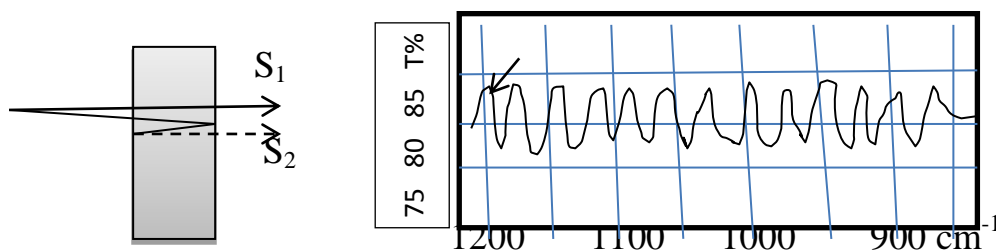


Рисунок 4 – Измерение толщины ячейки методом интерференционных полос

Слева – отражения на внутренней стенке ячейки (для большей ясности угол падения луча на ячейку смещен от нормального падения на небольшой угол). Справа, часть записи получена из пустой ячейки. Двенадцать полос подсчитаны между двумя стрелками. Расчет с использованием этих данных приводит к длине пути ячейки $l = 204$ мкм.

Предполагая, что для данного примера, что измерение концентрации основано на поглощении полосы при 970 см^{-1} , тогда необходимо будет вычесть из общего поглощения (0,29 AU) базовое поглощение 0,05 AU, которое приводит к 0,24 а.е.

Количественный анализ в ближней инфракрасной области

Полосы поглощения в ближней ИК-области представляют собой комбинации основных колебаний, вызванных излучением в средней ИК-области. Это хорошо видно на спектрограмме молекулы воды, которая была особенно хорошо изучена (рис. №). Полоса, которая появляется при 1940 нм, является результатом сочетания асимметричных колебаний, расположенных при 1320 нм, и деформационных колебаний при 620 нм. Эти простые вычисления ($1320 + 620 = 1940$) представляют собой несовершенный подход, который скрывает определенное количество факторов физического состояния соединений, чувствительных к этим длинам волн. Эти приближения верны для комбинационных полос связей C – H, N – H и C – O в ближнем ИК-диапазоне.

В некоторых случаях нет четких полос поглощения для многих веществ, количественный анализ не представляется возможным. В этих случаях методы поглощения в ближней ИК-области зарезервированы для контрольных анализов. Для многих сложных образцов, таких как

растительный материал, корма, продукты питания, методы калибровки и проверки требуют большого количества репрезентативных эталонных образцов, предварительно измеренных проверенными химическими методами .

4. Инфракрасные спектрометры и анализаторы. Инфракрасные спектрометры и анализаторы можно разделить на две категории:

- спектрометры с преобразованием Фурье, которые проводят одновременный анализ всего спектра поглощения;
- многочисленные специализированные анализаторы для второй категории, включая спектрометры дисперсионного типа, которые также используются для ближнего ИК-диапазона.

Спектрометры с преобразованием Фурье используют интерферометр Майкельсона или подобное устройство, соединенное со специализированным микропроцессором для расчета спектра, в то время как вторая категория использует фильтры или монохроматор с механизированной решеткой, которая может сканировать диапазон исследуемых частот.

Долгое время дисперсионные спектрометры среднего ИК-диапазона создавались в виде двухлучевых приборов. Двухлучевые спектрометры позволяют в реальном времени получать широкий спектр образцов путем измерения коэффициента пропускания, рассчитанного для каждой длины волны, путем сравнения интенсивности света, возникающего на двух отдельных путях, один из которых служит эталоном, а другой - проходит через образец.

Принципиальная схема двухлучевого спектрометра заключается в следующем. Инфракрасная энергия, которая выходит из внутреннего источника, разделяется рядом зеркал на два равных луча, один из которых проходит через отсек для образца, а другой - через контрольную камеру. Выходящий из камеры для образцов и эталонной камеры направлен на дифракционную решетку. В каждом узком интервале длин волн, определяемом монохроматором, свет, следующий за каждым из двух путей, поочередно фокусируется на детекторе. Такое расположение осуществляется оптическим прерывателем, который имеет секторное зеркало, которое вращается примерно десять раз в секунду. Соотношение полученных сигналов практически в один и тот же момент соответствует коэффициенту пропускания для рассматриваемой длины волны. Каждая выходящая длина волны измеряется по одной за раз. Конечным результатом работы дисперсионного прибора является сканированная спектрограмма ИК пропускания (или поглощения). Такие инструменты иногда называют спектрометрами с гравитацией или сканированием.

ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием (FTIR). По сравнению с дисперсионными спектрометрами FTIR-спектрометры содержат однолучевой оптический узел, в качестве существенного компонента которого

используется интерферометр - часто типа Майкельсона - между источником и образцом. Он имеет три активных компонента: движущееся зеркало, неподвижное зеркало и светоделитель.

Излучение, исходящее от полихроматического источника, воздействует на расщепленный луч, рассеивающий в качестве сепаратора, который сделан из полупрозрачной пленки германия, нанесенного на подложку из KBr. Это устройство разделяет исходный луч на две половины, одна из которых направлена на неподвижное зеркало, а другая – на движущееся зеркало, расстояние которого от светоделителя изменяется. Эти два луча следуют по одному и тому же оптическому пути, проходящему через образец, до достижения детектора, который измеряет общую принятую интенсивность света. Этот инструмент применяет процедуру мультиплексирования и может быть принят как оптический. Основная часть интерферометра представляет собой движущееся зеркало, единственный подвижный компонент которого колеблется между двумя крайними положениями. Когда его положение таково, что пути двух лучей имеют одинаковую длину для достижения детектора, тогда состав света луча, выходящего из интерферометра, идентичен тому, который входит. Напротив, когда мобильное зеркало меняет свое конкретное положение, уходящий свет имеет спектральный состав, который зависит от разности фаз двух лучей. Сигнал, передаваемый детектором с течением времени, записывается в виде интерферограммы, которая представляет разность путей между двумя лучами (рисунок 5).

Оптический блок и сбор данных контролируются специальным электронным интерфейсом. Во время смещения зеркала АЦП преобразователь регистрирует интенсивность сигналов. Каждое из этих значений соответствует позиции и представляет общую интенсивность, которая проходит через образец. (Аналого-цифровой преобразователь - это устройство, которое использует дискретизацию и квантование для преобразования сигнала с непрерывным временем и с непрерывной амплитудой в сигнал с дискретным временем и дискретной амплитудой, то есть в цифровой сигнал. Обратная операция выполняется с помощью ЦП (цифроаналоговый преобразователь), связанный с детектором, производит выборку интерферограммы в виде тысяч точек данных).

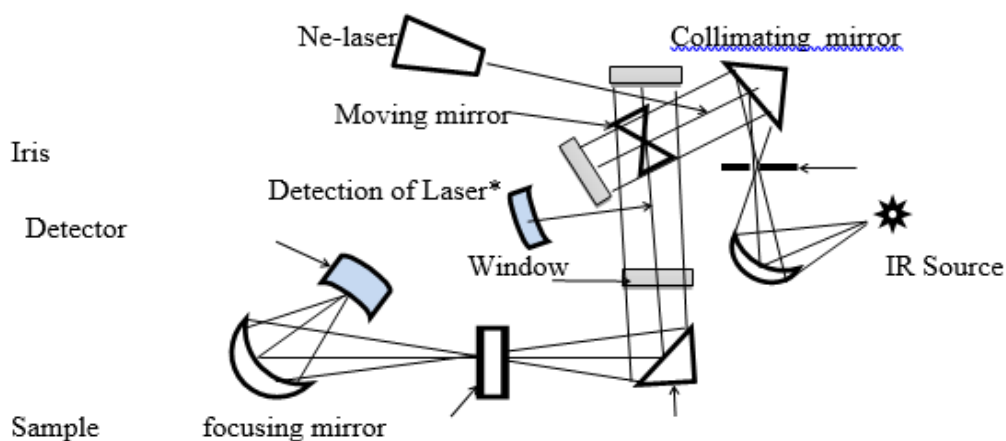


Рисунок 5 – Оптическая сборка устройства преобразования Фурье

He / Ne-лазер низкой мощности используется в качестве внутреннего стандарта (632,8 нм) для точного определения местоположения мобильного зеркала методом помех.

Вторая синусоидальная интерферограмма следует по тому же оптическому пути, и она используется программным обеспечением для определения разницы оптических путей).

Двухлучевой спектрометр позволяет получить два спектра передаваемых интенсивностей: первый без образца (фон поглощения) и второй с образцом. Спектр пропускания, в процентах T , получается из этих двух спектров.

Последовательность получения спектра псевдодвойного луча с помощью инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье следующая. Аппарат записывает и запоминает два спектра, которые представляют вариации I_o (входящий) и I_i (образец) в зависимости от волнового числа. Затем вычисляется обычный спектр, идентичный спектру прибора двойного луча, путем вычисления отношения $T=I/I_o =f(wl)$ для каждого волнового числа. Сильное атмосферное поглощение (как следствие присутствия CO_2 и H_2O) устраняется путем герметизации оптического отсека.

Этот метод получения ИК-спектров был адаптирован к ближнему ИК-излучению, что существенно изменило традиционные процедуры получения ИК-спектров. Этот метод, принятый практически всеми производителями спектрометров, имеет несколько преимуществ:

- входная щель заменяется ирисовой диафрагмой, которая обеспечивает лучший сигнал для детектора, который получает больше энергии (преимущество мультиплексирования);
- отношение сигнал / шум намного выше, чем у последовательного метода, так как оно может быть улучшено за счет накопления последовательных сканирований;

➤ длины волн рассчитываются с более высокой точностью, что облегчает сравнение двух спектров одновременно;

➤ разрешение лучше и постоянное на всей исследуемой территории.

В настоящее время существует множество портативных малогабаритных приборов, используемых для анализа. Они основаны на измерениях поглощения в среднем ИК-диапазоне или в ближнем ИК-диапазоне. Высокая чувствительность и простота в использовании являются важными особенностями таких установок. Они способны надежно измерять концентрации многих соединений порядка нескольких частей на миллион, особенно для таких газов, как окись углерода и диоксид, аммиак, метанол, этанол, метан и т. Д. (Всего около сотни газов или летучих соединений). Источником ИК-излучения может быть лазерный диод, который излучает на точной длине волны, или простая нить накала с кремнеземным покрытием (корпус дыхательных анализаторов). Процедура применения ИК спектрометров проста, в то же время химическая чувствительность очень высока.

Измерения уровней моно- и диоксида углерода в теплицах и экспериментальных камерах контроля климата обычно проводятся этим методом. Содержание CO измеряется путем регистрации поглощения при 2160 см^{-1} , в то время как CO₂ измеряется при 2350 см^{-1} . Характеристическая оптическая плотность этанола при 1050 см^{-1} показывает присутствие спирта в биологическом материале и в воздухе (рисунок 6). Использование инфракрасные колориметры более предпочтительны по сравнению с другими решениями по изобретению (например, амперометрическим детектированием), которые не используются в обычной лабораторной спектрометрической технологии.

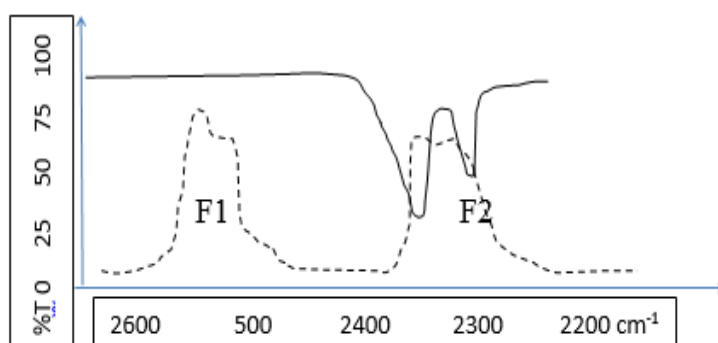


Рисунок 6 – Недисперсионный анализатор для измерения CO₂ в газообразных средах

Для достижения лучшей селективности и чувствительности некоторые портативные ИК-спектрофотометры имеют специальные оптические фильтры (F) или селективные мембраны. На диаграмме (рис. №) показаны

полосы волн двух фильтров и спектр в зависимости от коэффициента пропускания (непрерывная линия) газа, в данном случае CO₂, и коэффициента поглощения (пунктирная линия). В таких простых устройствах термисторы обычно используются в качестве детекторов. Ниже приведена таблица, в которой представлено количество длин волн в среднем ИК-диапазоне и ближнем ИК-диапазоне для нескольких газов.

Таблица 2 – Спектр пропускания разных газов

Gas	Mid-IR, μm (cm^{-1})	Near-IR, μm
CO ₂	4.23 (2363)	1.96
CH ₄	3.26 (3067)	1.65
NH ₃	10.3 (971)	1.50
HCHO	3.55 (2817)	1.93

Источники света. В середине ИК используется несколько типов источников. Они представляют собой нить накала лампы или полый стержень диаметром 1–3 мм и длиной 2–4 см, изготовленные из сплава оксида циркония или редкоземельных оксидов, нагреваемого эффектом Джоуля с помощью внутреннего резистора. Эти источники нагреваются до 1500°C и может использоваться без защитного экрана. Они излучают излучение порядка сотен ватт в широком диапазоне от видимого до теплового ИК-диапазона. Максимум наблюдается для $\lambda = 3000 \text{ }^\circ / T$ (в микрометрах и T в Кельвинах). Интенсивность излучения может контролироваться температурой источника.

Детекторы. Низкая чувствительность первых ИК-спектрофотометров помешала дальнейшему совершенствованию и использованию этих приборов. Обнаружение излучения в инфракрасной области было достигнуто совсем недавно. В настоящее время эта проблема решена. Основным принципом, на котором основано обнаружение, является тепловой эффект инфракрасного излучения. Датчики, которые измеряют излучение посредством изменения температуры поглощающего материала, классифицируются как тепловые детекторы. Они реагируют на изменение температуры, вызванное поглощением излучения любой длины волны, и они предназначены для охвата широкого диапазона длин волн. Многочисленные устройства используются для обнаружения ИК-излучения; среди них есть термисторы, термопары, термобатареи и другие датчики. Наиболее распространенным термодатчиком, используемым в приборах FTIR, является апирозлектрический детектор. Он быстро реагирует на изменения интенсивности света, обладает слабой тепловой инерцией и линейным откликом. Другими детекторами являются фотодиоды (рисунок 7) и диодные матрицы, способные реагировать на полный инфракрасный спектр в заранее заданном диапазоне длин волн.

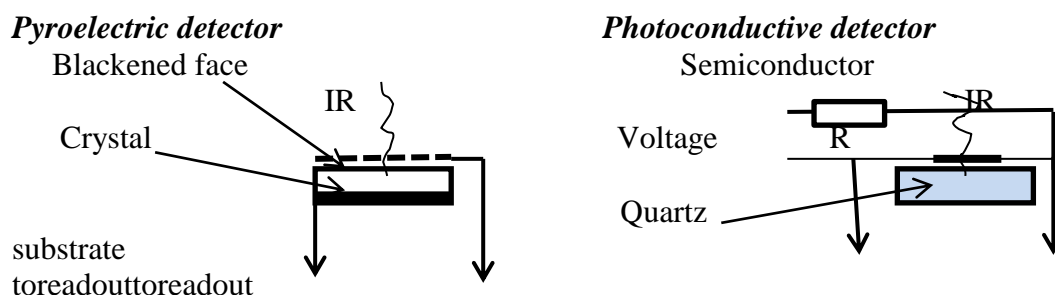


Рисунок 7 – Схематическое изображение пироэлектрических и фотопроводящих детекторов

Пироэлектрический детектор изготовлен из монокристалла дейтерированного триглицинсульфата (DTGS) или танталита лития (LiTaO_3), помещенного между двумя электродами, один из которых полупрозрачен для излучения и воспринимает воздействие оптического луча. Энергия света генерирует электрические заряды при небольших изменениях температуры. Кристалл поляризован пропорционально полученному излучению и действует как конденсатор.

Фотодиодный детектор содержит полупроводник, который используется либо в фотовольтаическом режиме (без линейного изменения напряжения), либо в режиме фотопроводника (с линейным изменением напряжения) и содержит P – N-переход, который под действием излучения освобождает пары электрон / дырка, которые создают разность потенциалов и измеряется в разомкнутой цепи.

Принципиальная схема пироэлектрических и полупроводниковых детекторов показана на рисунке №.7 Эти типы детекторов состоят из тройного сплава теллурида ртути-кадмия (МСТ, 1-5,5 мкм) или антимонида индия (InSb , 0,6-4,2 мкм), нанесенного на инертный материал. для ближнего ИК-излучения сульфида свинца (PbS , 0,6-4,2 м) или другого тройного сплава индий / галлий / мышьяк (InGaAs , 0,2-40,0 мкм). Чувствительность улучшается, когда эти детекторы охлаждаются до температуры жидкого азота (77°K).

Методы анализа образцов.

Качественный и количественный анализ с использованием ИК-спектров обычно проводится методом пропускания или отражения. Вторая процедура, в настоящее время распространенная в инфракрасном диапазоне, используется для анализа всех видов твердых или газообразных образцов и водных растворов.

Оптические материалы.

Традиционные оптические материалы, используемые для производства кювет и фильтров, бесполезны, так как многие из них непрозрачны в середине ИК-диапазона. Кристаллические или аморфные материалы,

которые являются прозрачными для определенного спектрального диапазона, могут использоваться для окон-детекторов (мембран) и ИК-ячеек. Их достаточно много. Наиболее распространенными среди них являются хлорид натрия (NaCl) и бромид калия (KBr). Но они хрупкие и водорастворимые. Вместо них могут быть использованы другие кристаллы: йодид цезия (CsI прозрачен до 200 см⁻¹), хлорид серебра (AgCl), KRS-5 (бромйодид таллия) и даже алмаз. Эти последние материалы являются твердыми и нерастворимыми, но, к сожалению, они очень дороги. Аморфные материалы, пропускающие инфракрасное излучение (AMTIR), такие как стекло, состоящее из германия, мышьяка и селена (например, Ge₃₃As₁₂Se₅₅), являются хорошим выбором, и они предпочтительно используются во многих спектрофотометрах.

Метод ИК-отражения для анализа твердых образцов.

Химический анализ с применением техники ИК-отражения является альтернативой процедурам, описанным выше. Этот метод в настоящее время широко используется для дистанционного зондирования Земли и дистанционного управления некоторыми процессами и локальными событиями окружающей среды.

Соответствующие устройства основаны на ослабленном полном отражении, зеркальном отражении или рассеянном отражении. Эти методы применимы только к инфракрасному спектрометру с Фурье-преобразованием (FTIR), поскольку полученные отраженные спектры должны корректироваться только компьютерным программным обеспечением, чтобы их можно было сопоставить со спектрами пропускания.

Когда луч света попадает на поверхность среды, для которой показатель преломления различен, он может подвергаться различным преобразованиям (отражению, поглощению и рассеянию, в зависимости от угла падения и изменения показателя преломления поверхности, либо полному отражению как в зеркальном отражении или отраженном свете после частичного проникновения во вторую среду (всего несколько микрометров для среднего ИК-диапазона). Спектральный состав отраженных лучей изменяется в зависимости от природы исследуемого соединения и от показателя преломления длины волны материала.

Ослабленное полное отражение (ATR).

ATR оптического луча состоит из самого отраженного образца и материала, на который был нанесен образец. Этот поддерживающий материал должен быть прозрачным в области выбранной длины волны, чтобы обладать высоким показателем преломления.

Проникновение излучения зависит от (1) длины волны, (2) показателей преломления как кристалла, так и образца и (3) угла падения. Это иногда упоминается как ожившая волна (затухающая волна). Последовательность нескольких полных, но ослабленных отражений этого типа позволяет получать информативные спектры, сравнимые с теми, которые были бы

получены с помощью обычной передачи. Спектр должен быть скорректирован с учетом глубины проникновения, которая увеличивается с длиной волны.

Техника ATR требует небольшого количества или никакой подготовки образца для большинства образцов. Этот метод становится очень полезным для изучения толстых или сильно поглощающих твердых и жидких материалов, включая пленки, покрытия, порошки, водные жидкости и даже газы.

Зеркальное отражение.

FTIR-спектрометры являются очень полезным инструментом для неразрушающего анализа материалов, которые имеют минимальные отражающие свойства (полимерные пленки, лак и некоторые покрытия). Отражательная способность - это явление, когда световой луч, который отражается образцом в направлении, параллельном направлению падающего света (рис. 10.17b). Отраженный свет, который соответствует лишь небольшой части падающего излучения, модулируется изменениями показателя преломления соединения в зависимости от длины волны. Сравнивая длину волны, зеркальное отражение I_r образца с полным отражением, полученным путем замены образца алюминиевым зеркалом, прибор может рассчитать спектр отражения $R = I/I_o = f(wl)$. Наконец, с помощью математического преобразования, известного как теория Крамерса-Кренига (К-К), рассчитывается спектр псевдоабсорбции, эквивалентный спектру, полученному при передаче (рис. 8).

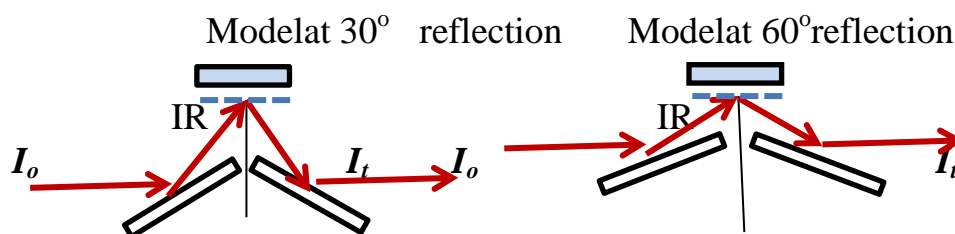


Рисунок 8 – Схематическое представление ослабленного полного отражения

Существует три разных устройства, которые позволяют проводить анализ разных образцов по отражению. Чтобы понять принципиальную разницу между ними, см. схематическое изображение, показанное ниже на рисунках 8.

Устройства ATR (аттенюированное полное отражение) обычно имеют трапециевидный кристалл, имеющий размеры $25 \times 5 \times 3$ мм, который выдает многократные отражения, предоставляя информацию о структуре поверхности образца.

Устройство зеркального отражения может выдавать оптический путь с фиксированным углом 30° для высокоотражающих образцов и 60° для наоборот.

Оптическая схема устройства рассеивающего отражения и схема приведены на рисунке 8. Это устройство, содержащее серию плоских и эллиптических зеркал, расположенных для сбора достаточной части света, рассеянного образцом, тонко диспергированного в виде порошка КВг. Сравнивая рассеянное отражение с отражением чистого КВг, получается результат, напоминающий классический спектр пропускания. Финальная программа обычно добавляется для получения лучшего спектра.

Спектроскопия химической визуализации в инфракрасном диапазоне. Высокая чувствительность многих типов детекторов позволяет анализировать путем передачи или отражения очень маленькие образцы, такие как те, которые можно исследовать под оптическим микроскопом. Фокусировка луча на крошечной зоне образца из нескольких микрометров позволяет получить химическую карту, которая связана с составом образца, если он имеет микроструктуру. Эти анализы, сделанные с помощью спектрометра, могут быть связаны с микроскопом наблюдения (рисунок 9).



Рисунок 9 – ИК-Фурье-спектрометр «Vertex 70»

Этот тип ИК-спектрометра имеет два оптических пути в ИК-микроскопе, связанных со спектрометром. Образцы могут быть исследованы по проходящему или отраженному ИК-спектрам. Специальная оптическая система, установленная в спектрометре, позволяет выбрать более информативный аналитический подход.

Многие синтезированные и природные соединения представляют собой гетерогенные твердые смеси. Традиционные химические методы, которые дают усредненные значения для атомного состава, иногда являются недостаточными. Спектроскопия с химической визуализацией - это новый аналитический прогресс, который отвечает на вопросы о том, какие химические вещества присутствуют и где они находятся?

Например, можно изучать дисперсию активного агента лекарства у его реципиента или оценивать природу и количество посторонних веществ в продуктах питания человека и кормах для крупного рогатого скота. Хемометрические подходы обычно дополняются статистическими методами, составляющими основную компонент анализа (РСА).

Средний ИК и ближний ИК также применяются для наблюдения за образцами земных гигантов и дистанционного наблюдения Земли с использованием спутниковых систем обнаружения и детекторов в качестве плоских массивов.

5. Рамановская спектроскопия. *Рамановская спектроскопия* – это форма вибрационной спектроскопии, очень похожая на инфракрасную (ИК) спектроскопию. Однако, в то время как ИК-полосы возникают из-за изменения дипольного момента молекулы вследствие взаимодействия света с молекулой, Рамановские полосы возникают из-за изменения поляризуемости молекулы из-за того же взаимодействия. Это означает, что эти наблюдаемые полосы (соответствующие конкретным энергетическим переходам) возникают из-за определенных молекулярных колебаний. Когда энергии этих переходов изображены в виде спектра, их можно использовать для идентификации молекулы, поскольку они обеспечивают «молекулярный отпечаток» наблюдаемой молекулы. Определенные вибрации, которые разрешены в Рамане, запрещены в ИК, тогда как другие колебания могут наблюдаться обоими методами, хотя и со значительно различной интенсивностью, таким образом, эти методы можно считать дополнительными.

С момента открытия эффекта Рамана в 1928 году С.В. Раман и К.С. Кришнан, Рамановская спектроскопия стала признанным, а также практическим методом химического анализа и характеристики, применимым ко многим различным химическим веществам.

Образцы могут быть в форме:

- твердые вещества (частицы, гранулы, силы, пленки, волокна);
- жидкости (гели, пасты);
- газы;

Рамановский эффект и нормальное комбинационное рассеяние.

Когда свет рассеивается от молекулы, большинство фотонов упруго рассеивается. Рассеянные фотоны имеют ту же энергию (частоту) и, следовательно, длину волны, что и падающие фотоны. Однако небольшая

доля света (приблизительно 1 на 10^7 фотонов) рассеивается на оптических частотах, отличающихся от частоты падающих фотонов и обычно ниже ее. Процесс, приводящий к этому неупругому рассеянию, называется эффектом Рамана. Рамановское рассеяние может происходить при изменении колебательной, вращательной или электронной энергии молекулы. Химиков в первую очередь интересует вибрационный рамановский эффект, и поэтому в этом уроке мы используем термин рамановский эффект только для обозначения вибрационного рамановского эффекта.

Разница в энергии между падающим фотоном и рассеянным комбинационным фотоном равна энергии вибрации рассеивающей молекулы. График зависимости интенсивности рассеянного света от энергии представляет собой спектр комбинационного рассеяния.

Процесс рассеяния.

Когда луч света попадает на молекулу, фотоны поглощаются материалом и рассеиваются. Подавляющее большинство этих рассеянных фотонов имеют точно такую же длину волны, что и падающие фотоны, и известны как рассеяния Рэлея. В процессе рассеяния падающий фотон возбуждает электрон на более высоком «виртуальном» энергетическом уровне (или виртуальном состоянии), а затем электрон распадается обратно на более низкий уровень, испуская рассеянный фотон. При рэлеевском рассеянии электрон распадается обратно на тот же уровень, с которого он начался, и, таким образом, рэлеевское рассеяние часто называют формой упругого рассеяния.

Эффект Рамана возникает, когда фотон падает на молекулу и взаимодействует с электрическим диполем молекулы. Это форма электронной (точнее, вибронной) спектроскопии, хотя спектр содержит вибрационные частоты. В классических терминах взаимодействие можно рассматривать как возмущение электрического поля молекулы. В терминах квантовой механики рассеяние можно описать как возбуждение в виртуальном состоянии с меньшей энергией, чем в реальном электронном переходе с почти совпадающим возбуждением и изменением энергии колебаний. Описание виртуального состояния рассеяния показано на рисунке 10 а. При эффекте Рамана электрон, возбужденный в процессе рассеяния, распадается на другой уровень, чем тот, на котором он начался, и называется неупругим рассеянием.

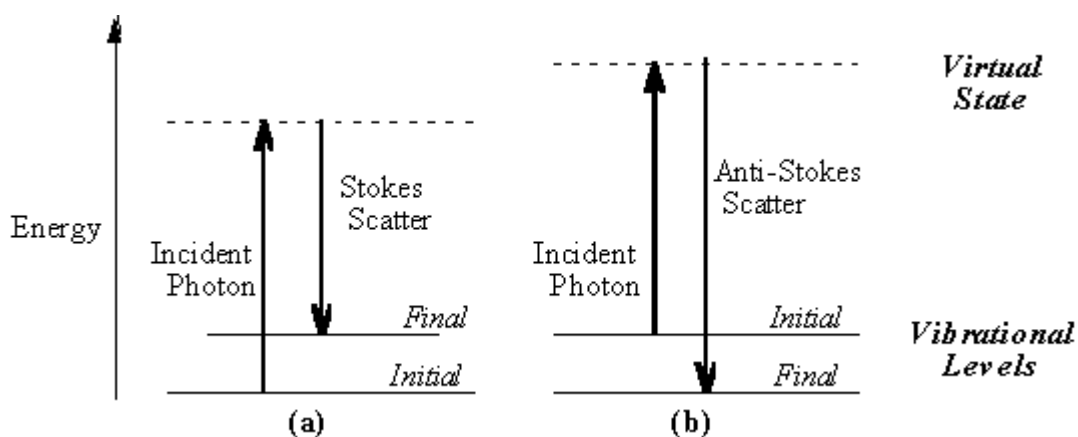


Рисунок 10 – Диаграмма уровня энергии для комбинационного рассеяния; (а) Стоксово комбинационное рассеяние, (б) Антистоксово комбинационное рассеяние

Разность энергий между падающим и рассеянным фотонами представлена стрелками различной длины на рисунке 10. Численно разность энергий между начальным и конечным колебательными уровнями, или рамановский сдвиг в волновых числах (см^{-1}), рассчитывается по уравнению 1, в котором λ падающий и λ рассеянный являются длинами волн (в см) падающего и рамановского рассеянные фотоны соответственно.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{incident}} - \frac{1}{\lambda_{scattered}} \quad (1)$$

Вибрационная энергия в конечном итоге рассеивается в виде тепла. Из-за низкой интенсивности комбинационного рассеяния рассеивание тепла не вызывает заметного повышения температуры в материале.

При комнатной температуре тепловая заселенность колебательно-возбужденных состояний мала, хотя и не равна нулю. Следовательно, начальное состояние является основным состоянием, и рассеянный фотон будет иметь более низкую энергию (большую длину волны), чем возбуждающий фотон. Это рассеяние Стокса со смещением - это то, что обычно наблюдается в рамановской спектроскопии. На рисунке 1.1a изображено комбинационное рассеяние Стокса.

Небольшая часть молекул находится в колебательно возбужденных состояниях. Рамановское рассеяние на колебательно возбужденных молекулах оставляет молекулу в основном состоянии. Рассеянный фотон появляется при более высокой энергии, как показано на рисунке 1.1b. При комнатной температуре спектр комбинационного рассеяния со стоксовым сдвигом всегда слабее, чем спектр со стоксовым сдвигом, и поскольку спектры Стокса и анти-Стокса содержат одинаковую информацию о частоте, большинство экспериментов по комбинационному рассеянию смотрят только на рассеянный сдвиг Стокса.

Колебательные энергии. Энергия колебательного режима зависит от молекулярной структуры и окружающей среды. Атомная масса, порядок связи, молекулярные заместители, молекулярная геометрия и водородная связь - все это влияет на константу колебательной силы, которая, в свою очередь, определяет энергию колебания. Например, частота растяжения фосфор-фосфорной связи колеблется от 460 до 610 до 775 см⁻¹ для одинарных, двойных и тройных связанных фрагментов, соответственно. [1] Много усилий было уделено оценке или измерению силовых констант. Для небольших молекул и даже для некоторых протяженных структур, таких как пептиды, возможно достаточно точное вычисление частот колебаний с помощью коммерчески доступного программного обеспечения.

Колебательная рамановская спектроскопия не ограничивается внутримолекулярными колебаниями. Колебания кристаллической решетки и другие движения протяженных тел являются комбинационно-активными. Их спектры важны в таких областях, как полимеры и полупроводники. В газовой фазе вращательная структура разрешима на колебательных переходах. Полученные спектры вибрации / вращения широко используются для изучения реакций горения и газовой фазы в целом. Вибрационная рамановская спектроскопия в этом широком смысле является чрезвычайно универсальным исследованием широкого спектра явлений, охватывающих различные дисциплины, от физической биохимии до материаловедения.

Рамановский спектр. Спектр комбинационного рассеяния представляет собой график интенсивности рассеянного комбинационного излучения в зависимости от его разности частот от падающего излучения (обычно в единицах волновых чисел, см⁻¹). Эта разница называется рамановским сдвигом. Обратите внимание, что, поскольку это разностное значение, рамановский сдвиг не зависит от частоты падающего излучения.

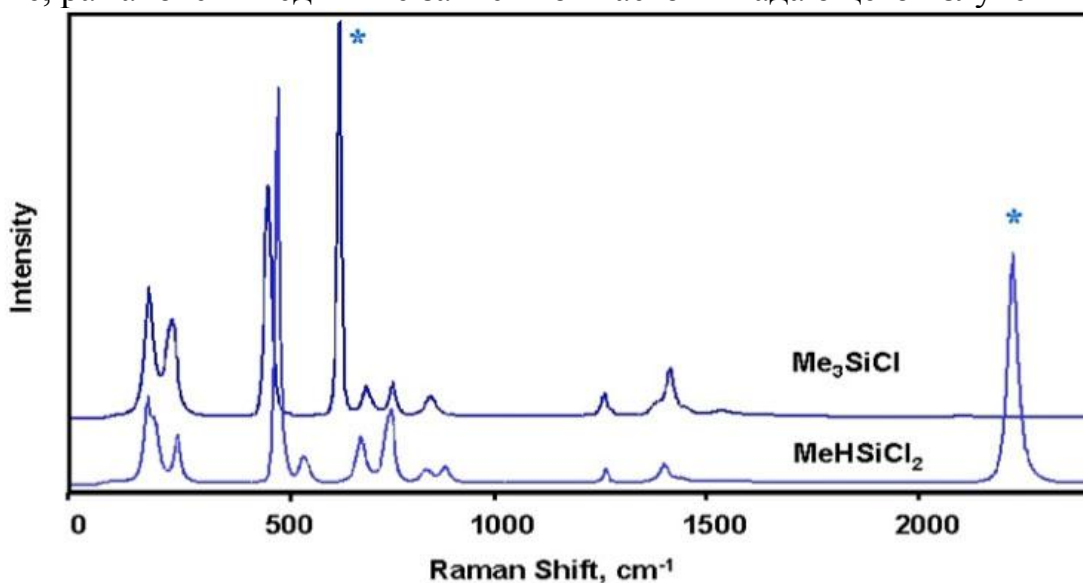


Рисунок 11 – Спектры комбинационного рассеяния Стокса двух разных метилхлорсиланов, нанесенные на один и тот же набор осей

Обратите внимание, что у каждого есть свой характерный набор пиков, который позволяет отличить его от других.

Дополнительный материал:

Образцы клеток. Инфракрасная спектроскопия обычно используется для анализа газовых, жидких и твердых образцов. Ячейки для образцов изготовлены из материалов, таких как NaCl и KBr, которые прозрачны для инфракрасного излучения. Газы анализируют, используя ячейку с длиной пути приблизительно 10 см. Более длинные длины пути получают с помощью зеркал, чтобы пропустить луч излучения через образец несколько раз.

Жидкие образцы могут быть проанализированы с использованием множества различных ячеек для образцов (рисунок 1). Для нелетучих жидкостей подходящий образец можно приготовить, поместив каплю жидкости между двумя пластинами NaCl, образуя тонкую пленку, толщина которой обычно составляет менее 0,01 мм. Летучие жидкости должны быть помещены в герметичные ячейки для предотвращения их испарения.

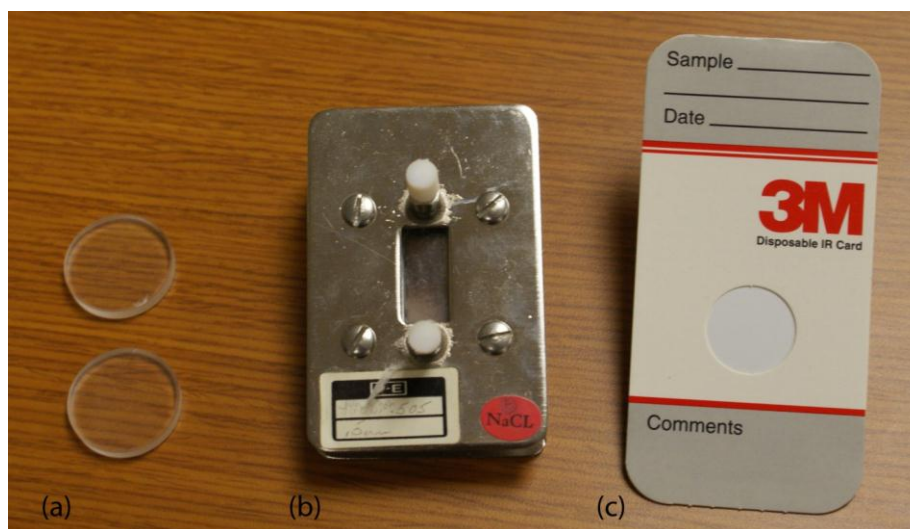


Рисунок 12 – Три примера ИК-ячеек для образцов: (а) планшеты с солями NaCl; (б) ячейка для образцов с фиксированной длиной пути (0,5 мм) с окнами из NaCl; (в) одноразовая карточка с полиэтиленовым окном, прозрачная для инфракрасного излучения, за исключением сильных полос поглощения при 2918 см^{-1} и 2849 см^{-1}

Анализ образцов раствора ограничен ИК-поглощающими свойствами растворителя, причем наиболее распространенными растворителями являются CCl_4 , CS_2 и CHCl_3 . Растворы помещают в ячейки, содержащие два окна NaCl, разделенных тефлоновой прокладкой. Изменяя тефлоновую прокладку, можно получить длину пути от 0,015 до 1,0 мм.

Прозрачные твердые образцы можно анализировать непосредственно, помещая их в ИК-луч. Однако большинство твердых образцов непрозрачны и должны быть диспергированы в более прозрачной среде перед записью ИК-спектра. Если доступен подходящий растворитель, то твердое вещество можно проанализировать, приготовив раствор и проанализировав, как описано выше. Когда подходящего растворителя нет в наличии, твердые образцы могут быть проанализированы путем приготовления мела тонко измельченного образца с подходящим маслом. Альтернативно, порошкообразный образец может быть смешан с KBr и спрессован в оптически прозрачную таблетку.

Анализ водного образца осложняется растворимостью окна ячейки NaCl в воде. Одним из подходов к получению инфракрасных спектров на водных растворах является использование ослабленного полного коэффициента отражения вместо пропускания. На рисунке 13 показана схема типичного прибора FT-IR с ослабленным полным отражением (ATR). Ячейка ATR состоит из материала с высоким показателем преломления, такого как ZnSe или алмаз, помещенного между подложкой с низким показателем преломления и образцом с низким показателем преломления. Излучение от источника поступает в кристалл ATR, где он проходит серию полных внутренних отражений перед выходом из кристалла. При каждом отражении излучение проникает в образец на глубину нескольких микрон. Результатом является избирательное ослабление излучения на тех длинах волн, где образец поглощает. Спектры ATR подобны, но не идентичны тем, которые получены при измерении пропускания излучения.

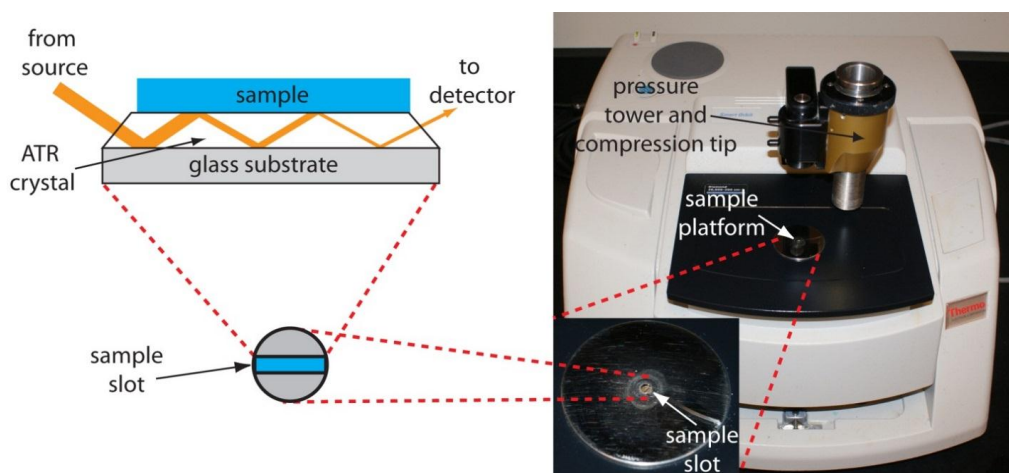


Рисунок 13 – FT-ИК-спектрометр, оснащенный алмазной ячейкой для образцов ATR. Вставки показывают крупный план платформы для образцов, эскиз прорези для проб ATR и схему, показывающую, как излучение источника взаимодействует с образцом. Башня давления используется для обеспечения контакта твердых образцов с кристаллом ATR

Твердые образцы также можно анализировать с использованием ячейки для образцов АТР. После помещения твердого вещества в щель для образца компрессионный наконечник обеспечивает его контакт с кристаллом АТР. Примеры твердых веществ, которые были проанализированы АТР, включают полимеры, волокна, ткани, порошки и образцы биологических тканей. Другим методом отражения является диффузное отражение, при котором излучение отражается от шероховатой поверхности, такой как порошок. Порошкообразные образцы смешивают с неабсорбирующим материалом, таким как порошкообразный KBr, и отраженный свет собирают и анализируют. Как и в случае АТР, результирующий спектр аналогичен спектру, полученному традиционными методами передачи.

Количественные приложения

Количественный анализ, основанный на поглощении инфракрасного излучения, хотя и важен, встречается реже, чем анализ поглощения в УФ / видимой области. Одна из причин - большая тенденция к инструментальным отклонениям от закона Бера при использовании инфракрасного излучения. Поскольку инфракрасная полоса поглощения является относительно узкой, любое отклонение из-за отсутствия монохроматического излучения является более выраженным. Кроме того, инфракрасные источники менее интенсивны, чем источники ультрафиолетового и видимого излучения, что делает проблему рассеянного излучения более серьезной. Различия в длине пути для образцов и стандартов при использовании тонких жидких пленок или таблеток KBr являются проблемой, хотя внутренний стандарт может использоваться для коррекции любой разницы в длине пути. Наконец, установить базовый уровень 100% T ($A = 0$) часто сложно, поскольку оптические свойства ячеек образца NaCl могут значительно изменяться с длиной волны из-за загрязнения и деградации. Мы можем минимизировать эту проблему, измеряя поглощение относительно базовой линии, установленной для полосы поглощения. На рисунке 14 показано, как это сделать.

Примечание. Другой подход заключается в использовании ячейки с фиксированной длиной пути.

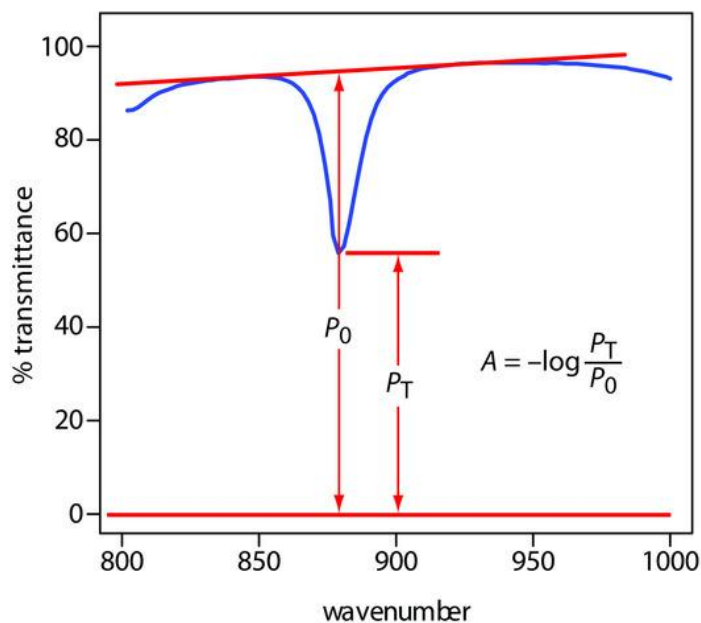


Рисунок 14 – Метод определения поглощения по ИК-спектру

Качественные приложения

Как обсуждалось ранее в лекции 1, ультрафиолетовые, видимые и инфракрасные полосы поглощения возникают в результате поглощения электромагнитного излучения конкретными валентными электронами или связями. Энергия, при которой происходит поглощение, и ее интенсивность определяются химической средой поглощающего фрагмента. Например, бензол имеет несколько ультрафиолетовых полос поглощения за счет переходов $\pi \rightarrow \pi^*$. Положение и интенсивность двух из этих полос, 203,5 нм ($\epsilon = 7400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 254 нм ($\epsilon = 204 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), чувствительны к замещению. Для бензойной кислоты, в которой группа карбоновой кислоты заменяет один из ароматических водородов, две полосы сдвигаются до 230 нм ($\epsilon = 11600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 273 нм ($\epsilon = 970 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Разнообразие правил было разработано, чтобы помочь в корреляции полос поглощения ультрафиолета / видимого света с химической структурой. Аналогичные корреляции были разработаны для инфракрасных полос поглощения. Например, C = O-напряжение карбонила чувствительно к соседним функциональным группам, возникающим при 1650 cm^{-1} для кислот, 1700 cm^{-1} для кетонов и 1800 cm^{-1} для хлорангидридов кислот. Интерпретация ультрафиолетовых / видимых и инфракрасных спектров получает адекватное освещение в других местах учебной программы по химии, особенно в области органической химии, и далее в этом тексте не рассматривается.

При наличии компьютеризированного сбора и хранения данных можно создавать цифровые библиотеки стандартных эталонных спектров. Идентичность неизвестного соединения часто можно определить, сравнивая его спектр с библиотекой эталонных спектров, этот процесс известен как поиск спектра. Сравнения выполняются с использованием алгоритма,

который вычисляет совокупную разницу между спектром образца и эталонным спектром. Например, один простой алгоритм использует следующее уравнение

$$D = \sum_{i=1}^n |(A_{\text{sample}})_i - (A_{\text{reference}})_i|$$

где D - кумулятивная разница, A_{sample} - оптическая плотность образца на длине волны или волновом числе i , $A_{\text{reference}}$ - оптическая плотность эталонного соединения на той же длине волны или волновом числе, а n - число оцифрованных точек в спектрах. Накопленная разница рассчитывается для каждого эталонного спектра. Эталонное соединение с наименьшим значением D обеспечивает наиболее близкое совпадение с неизвестным соединением. Точность спектрального поиска ограничена количеством и типом соединений, включенных в библиотеку, и влиянием матрицы образца на спектр.

Еще одним преимуществом компьютеризированного сбора данных является возможность вычитать один спектр из другого. В сочетании со спектральным поиском может быть возможно путем многократного поиска и вычитания опорных спектров определять идентичность нескольких компонентов в образце без необходимости предварительного этапа разделения. Пример показан на рисунке 15, в котором состав двухкомпонентной смеси определяется путем последовательного поиска и вычитания. На рисунке 4а показан спектр смеси. Поиск спектральной библиотеки выбирает кокаин-гидрохлорид (рис. 15b) в качестве вероятного компонента смеси. Вычитание эталонного спектра для кокаина-гидрохлорида из спектра смеси оставляет результат (рис. 15c), который близко соответствует эталонному спектру маннита (рис. 15d). Вычитание эталонного спектра для оставляет только небольшой остаточный сигнал (рис. 15e).

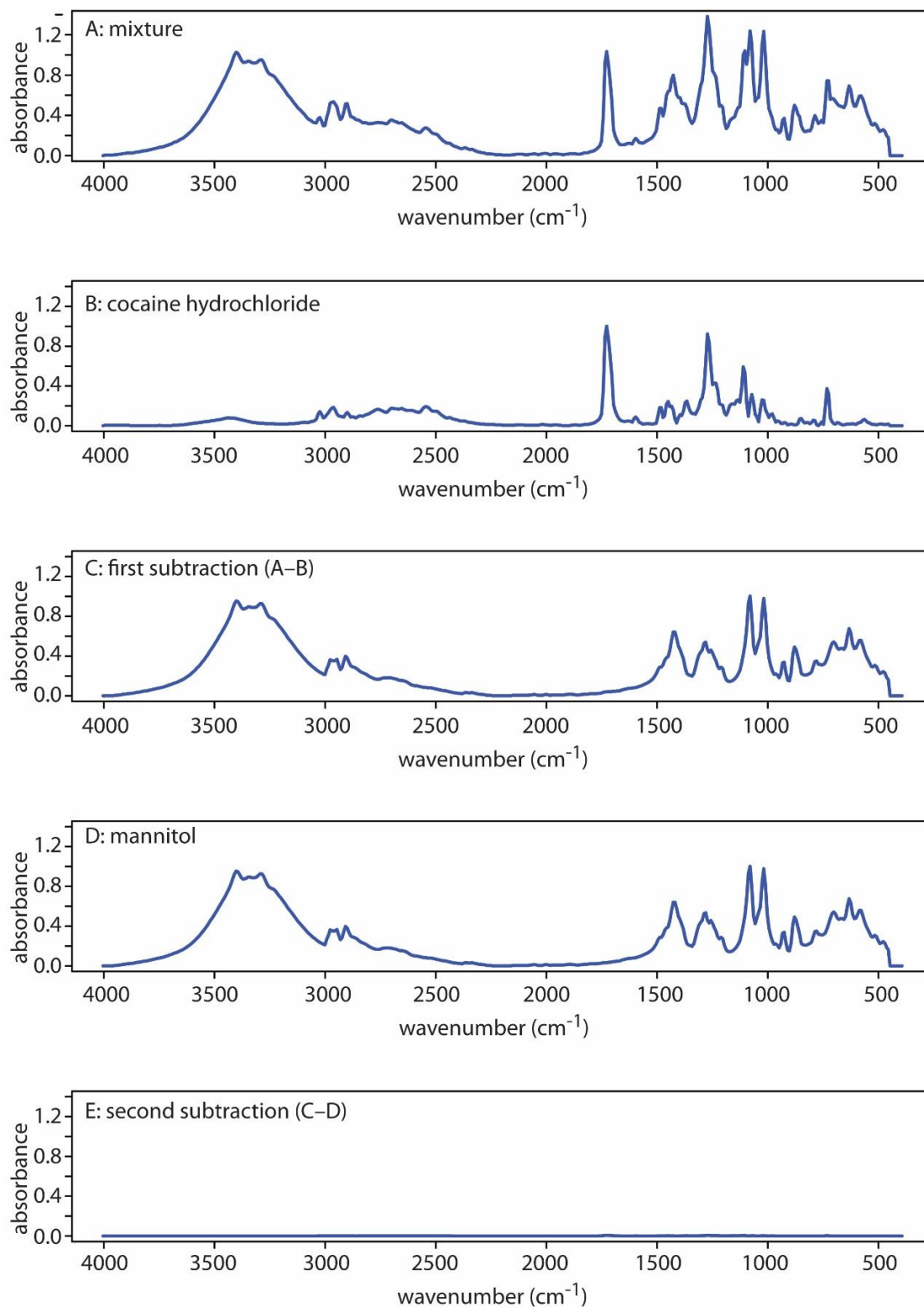


Рисунок 15 – Определение компонентов смеси путем спектрального поиска и вычитания. (а) ИК-спектр смеси; (б) контрольный ИК-спектр кокаина .HCl; в) результат вычитания спектра кокаина .HCl из спектра смеси; (д) эталонный ИК-спектр маннита; и е) остаточный спектр после устранения вклада маннита в спектр смеси.

Примечание: ИК-спектры традиционно отображаются в процентах пропускания, % Т, вдоль оси Y. Поскольку оптическая плотность, а не процентное пропускание, является линейной функцией концентрации, спектрального поиска и спектрального вычитания, это проще сделать при отображении оптической плотности на оси Y.

Список литературы:

1. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / Лебедев А. Т – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений / Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. – М.: Мир, 2006. – 439с.
3. Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
4. Поисковая база спектральных данных органических веществ (Spectral database for organic compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Japan): http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
5. Сайт компаний Aldrich и Sigma: <http://www.sigmaaldrich.com>
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Гордон А., Форд Р. Гордон А., Форд Р. – М.: Мир, 1976. – 541с.
7. Казицина А.А., Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии в органической химии/ Казицина А.А., Куплетская Н.Б. – М.: Высшая школа, 1971. – 263с.